

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-100124

(43) 公開日 平成8年(1996)4月16日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 0 8 L 83/06 | LRU | | | |
| | LRW | | | |
| | LR Y | | | |
| C 0 8 G 77/26 | NUB | | | |
| C 0 8 K 5/54 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平6-260989 | (71) 出願人 | 000006068 三ツ星ベルト株式会社 兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 |
| (22) 出願日 | 平成6年(1994)9月30日 | (72) 発明者 | 村上 晋 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 後藤 和生 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 山口 良雄 神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内 |

(54) 【発明の名称】 ガラス状膜製造用の前駆体組成物およびガラス状膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 硬度を高めるとともに、耐熱性、耐薬品性、そして耐沸水性を高めたガラス状膜製造用の前駆体組成物およびこれを用いたガラス状膜の製造方法を提供する。

【構成】 ガラス状膜製造用の前駆体組成物が水酸基を有するシリコーンワニス5～90重量%に、ウレイド基を含有した3官能性のシリコンアルコキシドを1～50重量%、そして水酸基を有する液状樹脂を10～95重量%を含んだ構成からなっている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水酸基を有するシリコンワニス 5～90 重量%に、少なくともウレイド基を含有した 3 官能性のシリコンアルコキシドを 1～50 重量%含んだことを特徴とするガラス状膜製造用の前駆体組成物。

【請求項 2】 水酸基を有する液状樹脂を 10～95 重量%添加した請求項 1 記載のガラス状膜製造用の前駆体組成物。

【請求項 3】 水酸基を有するシリコンワニス 5～90 重量%に、少なくともウレイド基を含有した 3 官能性のシリコンアルコキシド 1～50 重量%を添加し、これを加水分解、縮合することを特徴とするガラス状膜の製造方法。

【請求項 4】 水酸基を有する液状樹脂を 10～95 重量%添加した請求項 3 記載のガラス状膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はガラス状膜製造用の前駆体組成物およびガラス状膜の製造方法に係り、詳しくはガラス、陶磁器、タイル、プラスチック等の着色材のマトリックス、ガラスフィルター、赤外線あるいは紫外線のカットフィルター、コーティング材等に使用されるガラス状膜製造用の前駆体組成物およびこれを用いたガラス状膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコン樹脂はシリコンの架橋体からなる樹脂で、シロキサン結合を主鎖とし、側鎖にメチル基やフェニル基を含有している。この樹脂は特に耐熱、耐候性に優れているため、耐熱性が必要とされるストーブ、電子レンジ、自動車用マフラー等の保護塗装や耐候性が必要とされている橋脚、船舶、化学プラント等の保護塗装に広く利用されている。更に、シリコン樹脂の耐薬品性を向上させる目的でシリコン成分と有機樹脂を共重合させたシリコン変成有機樹脂があり、これも塗料として広く利用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、シリコン樹脂はそれを単体で使用すると、酸やアルカリの耐薬品性に問題があった。このため、耐薬品性の向上を狙って有機樹脂を共重合させたシリコン変成有機樹脂は、硬度が低くてガラスや金属表面の保護塗料には不向きであった。

【0004】本発明はこのような問題点を改善するものであり、硬度を高めるとともに、耐熱性、耐薬品性、そして耐沸水性を高めたガラス状膜製造用の前駆体組成物およびこれを用いたガラス状膜の製造方法を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、水酸基を有するシリコンワニス 5～90 重量%に、少なくともウレイド基を含有した 3 官能性のシリコンアルコキシドを 1

～50 重量%含んだガラス状膜製造用の前駆体組成物にあり、また水酸基を有する液状樹脂を 10～95 重量%添加した場合も含む。

【0006】更に、本発明は水酸基を有するシリコンワニス 5～90 重量%に、少なくともウレイド基を含有した 3 官能性のシリコンアルコキシド 1～50 重量%を添加し、これを加水分解、縮合するガラス状膜の製造方法にあり、水酸基を有する液状樹脂を 10～95 重量%添加した場合も含む。

【0007】本発明で使用する水酸基を有するシリコンワニスは、無色ないし淡黄色透明液体で水酸基当量（水酸基 1 モル分の樹脂の重量）300～700 g を有するもので、通常塗料用シリコンワニスと呼ばれるものでジメチルイミダゾリジノン、メタクレゾール、ジメチルホルムアミド、カルピトール、ターピノール、ジアセトンアルコール、トリエチレングリコール、バラキシレン、トルエン、エタノール、アセトン等の有機溶剤に溶解している。

【0008】具体的には、信越化学工業社製の KR 211、KR 212、KR 216、また東芝シリコン社製の TSR 160、YR 3168、あるいは東レダウコーニングシリコン社製の SH 6018、DC 6-2230 等が挙げられる。

【0009】また、上記シリコンワニスの添加量は 5～90 重量%であり、好ましくは 10～50 重量%であり、5 重量%未満の場合には膜の耐候性が低下する。

【0010】本発明で使用するウレイド基を含有した 3 官能性のシリコンアルコキシドは、シランカップリング剤の中でも特定のものであり、例えばγ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン等からなる。この添加量は 1～50 重量%であり、好ましくは 5～40 重量%であり、1 重量%未満の場合には、膜の接着性が低下し、一方 50 重量%を越えると膜が黄変し、耐熱性が低下する。

【0011】更に、本発明で使用する水酸基を有する液状樹脂は、アクリル、アルキド、ポリエステル、エポキシ、メラミン、尿素樹脂等からなり、水酸基価（1 g 中の水酸基の量）が 10～200 mg である。この樹脂はジメチルイミダゾリジノン、メタクレゾール、ジメチルホルムアミド、カルピトール、ターピノール、ジアセトンアルコール、トリエチレングリコール、バラキシレン、トルエン、エタノール、アセトン等の有機溶剤に溶解している。この添加量は 10～95 重量%であり、好ましくは 20～60 重量%であり、10 重量%未満の場合には、膜の耐薬品性が低下し、一方 95 重量%を越えると、膜の耐候性が低下する。

【0012】上記 3 成分の混合物は直接ガラス等の基材表面にディッピング、スプレー、コーティング、印刷等の方法で塗布し、厚さ約 500 μm までの膜厚に調節することができる。それ以上の膜厚にすると、熱処理の段

階で気泡が入りやすくなる。むろん、スクリーン印刷も可能である。尚、上記熱処理は上記3成分の混合物が重縮合反応する条件であればよく、具体的には150～300°Cの雰囲気温度下で10～60分間である。

【0013】このスクリーン印刷の手順は、水平に置かれたスクリーン（例えば、ポリエステル平織物、255メッシュ）の下に、数ミリメートルの間隔をもたせて印刷基板（ガラス）を設置する。このスクリーンの上に上記組成物をのせた後、スキージーを用いてスクリーン全面に組成物を広げる。この時には、スクリーンと印刷基板とは間隔を有している。続いて、スクリーンが印刷基板に接触する程度にスキージーでスクリーンを押さえ付けて移動させ、印刷をする。以後これを繰り返す。

【0014】また、本発明では、上記3成分の他に各種添加材、例えばシリカ粉、各種色素、蛍光色素、そして金属あるいはセラミックス粉等を使用することができる。

【0015】

【実施例】次に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。

実施例1～2

表1に示すように、水酸基を有するシリコンワニスとして変性用シリコンワニス（信越化学工業社製KR212）、水酸基を有する液状樹脂としてアクリル樹脂（大日本インキ化学社製A817）、そしてウレイド基を含有した3官能性のシリコンアルコキシドとしてアーウレイドプロピルトリエトキシシランを用いた。

【0016】これらの各原料を表1の配合にしたがって混合し、この混合物をガラス板上にディッピングし、250°Cに設定されたオープン中で30分間熱処理して*

*重合を終え、ガラス板上に厚さ20μmのガラス状膜を作製した。

【0017】上記膜の耐熱試験、硬度試験、耐酸試験、耐アルカリ試験、耐沸水試験を行った。得られた結果を表1に併記する。尚、評価方法は以下の通りである。

【0018】1. 耐熱試験

ガラス板上に作製した膜を250°Cで30分間オープン中で熱処理を行い、膜の状態を目視により観察した。○は膜の外観に変化がない場合である。

【0019】2. 硬度試験

鉛筆芯をガラス状膜に擦り付けて鉛筆芯の硬さによる傷の有無を評価した。尚、傷の付かない一番硬い鉛筆芯を鉛筆硬度とした。

【0020】3. 耐酸試験

1規定の硫酸水溶液に24時間浸漬後のガラス状膜の状態を目視により評価した。○は膜の外観に変化がない場合であり、×はガラス状膜がガラス板から剥離した場合である。

【0021】4. 耐アルカリ試験

1規定の水酸化ナトリウム水溶液に24時間浸漬後のガラス状膜の状態を目視により評価した。○は膜の外観に変化がない場合であり、×はガラス状膜がガラス板から剥離した場合である。

【0022】5. 耐沸水試験

100°Cの沸水に3時間浸水後のガラス状膜の状態を目視により評価した。○は膜の外観に変化がない場合であり、×はガラス状膜がガラス板から剥離した場合である。

【0023】

【表1】

| | 実 施 例 | | 比 較 例 | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------|----|-------|----|----|----|----|----|----|----|
| 配合 (重量%) | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 変性用シロコンニス | 24 | 21 | 30 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| アクリル樹脂 | 56 | 49 | 70 | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 |
| γ -ウレイドトリメトキシシラン | 20 | 30 | | | | | | | | |
| フェニルトリメトキシシラン | | | | 20 | | | | | | |
| γ -グリッドキシカビトリメトキシシラン | | | | | 20 | | | | | |
| ヒニトリメトキシシラン | | | | | | 20 | | | | |
| γ -ケトトリメトキシシラン | | | | | | | 20 | | | |
| γ -アミノトリメトキシシラン | | | | | | | | 20 | | |
| γ -(2-アミノエチル)-アミノカビトリメトキシシラン | | | | | | | | | 20 | |
| γ -メタカキシカビトリメトキシシラン | | | | | | | | | | 20 |
| 耐熱性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 黄変 | 黄変 |
| 鉛筆硬度 | 5H | 6H | 2H | 4H | 3H | 3H | 3H | 6H | 5H | 4H |
| 耐酸性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐アルカリ性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐沸水性 | ○ | ○ | × | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0024】この結果によると、本実施例により得られたガラス状膜は、優れた耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性、耐沸水性、そして高い硬度を有していることが判る。

【0025】比較例 1～8

各原料を表 1 の配合にしたがって混合するとともに、種々のシランカップリング剤を添加し、これらを混合し攪拌した。得られた組成物をガラス板上にディッピングし、250℃に設定されたオープン中で30分間熱処理して重合を終え、ガラス板上に厚さ20μmのガラス状膜を作製した。上記膜の耐熱試験、硬度試験、耐酸試験、耐アルカリ試験、耐沸水試験を行った。得られた結*

*果を表 1 に併記する。

【0026】この結果によると、比較例により得られたガラス状膜は、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性、耐沸水性、そして高い硬度のすべての特性を満足するものがなく、いずれかの特性を欠くものであった。

【0027】

【発明の効果】以上のように本発明のように、シランカップリング剤として特定のウレイド基を含有した3官能性のシリコンアルコキシドを使用することにより、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性、耐沸水性、そして高い硬度のすべてを特性を満足するガラス状膜を作製することができる効果がある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 08 L 83/08

101/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

L T A